

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-281718
(P2000-281718A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	
4/00		4/00	
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	
59/40		59/40	
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	
審査請求 未請求 請求項の数51 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-19998 (P2000-19998)	(71) 出願人	000000941 鎢潤化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成12年1月28日 (2000. 1. 28)	(72) 発明者	中川 佳樹 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鎢 潤化学工業株式会社機能性材料R Dセンタ ー神戸研究所
(31) 優先権主張番号	特願平11-19744	(72) 発明者	北野 健一 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鎢 潤化学工業株式会社機能性材料R Dセンタ ー神戸研究所
(32) 優先日	平成11年1月28日 (1999. 1. 28)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願平11-19745		
(32) 優先日	平成11年1月28日 (1999. 1. 28)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 重合体、該重合体の製造方法、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 分子鎖末端にアルケニル基などの様々な官能基を持つビニル系重合体及びその製造方法、並びに、これら重合体を用いた硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物 (I)、又は、共役ポリエン化合物 (II) を添加することによる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。更に、このような製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体、あるいは、このような重合体を利用した硬化性組成物。

(2) 000-281718 (P2000-281718A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、重合中又は重合の終点において、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物（I）を添加することにより、前記官能基を重合体の分子鎖末端に導入することを特徴とする、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

【請求項2】 分子鎖末端に導入される官能基は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、架橋性シリル基、又は、末端若しくは内部アルケニル基である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 分子鎖末端に導入される官能基は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、架橋性シリル基、又は、末端若しくは内部アルケニル基である請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 分子鎖末端に導入される官能基は、末端又は内部アルケニル基である請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 化合物（I）は、官能基を有する環状オレフィンである請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】 化合物（I）は、末端アルケニル基を有する環状オレフィンであるか、又は、内部アルケニル基を有する環状オレフィンである請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 化合物（I）は、4-ビニルシクロヘキセン又は1, 5-シクロオクタジエンである請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 リビングラジカル重合は、原子移動ラジカル重合である請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】 金属錯体触媒として、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体を用いる請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 金属錯体触媒として、銅の錯体を用いる請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 開始剤として、開始点以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、又は、開始点以外に官能基を持つハロゲン化スルホニル化合物を用いる請求項8～10のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項12】 開始剤として、開始点を複数持つ開始剤を用いる請求項8～11のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項に記載の製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項14】 ビニル系重合体が（メタ）アクリレート系重合体である請求項13に記載の重合体。

【請求項15】 ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である請求項14に記載の重合体。

【請求項16】 ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系重合体である請求項15に記載の重合体。

【請求項17】 数平均分子量が500～100000である請求項13～16のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項18】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）の値が1.8未満である請求項13～17のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項19】 請求項1～12のいずれか1項に記載の方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体。

【請求項20】 請求項1、2、3、8、9、10、11又は12に記載の方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体に対し、水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基及び架橋性シリル基を持つ化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体。

【請求項21】 （A）請求項1～12のいずれか1項に記載の方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、及び、（B）ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項22】 （A）請求項1、2、3、8、9、10、11又は12に記載の方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体、及び、（B）水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項23】 （B）成分は多価イソシアネートである請求項22記載の硬化性組成物。

【請求項24】 請求項1、2、3、8、9、10、11又は12に記載の方法で製造できる分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項25】 （A）請求項1、2、3、8、9、10、11又は12に記載の方法で製造できる分子鎖末端にエポキシ基を有するビニル系重合体、及び、（B）エポキシ樹脂用硬化剤、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項26】 ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物（II）を添加することにより、前記化合物（II）由来の官能基を重合体の分子鎖末端に導入することを特徴とする、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

(3) 000-281718 (P2000-281718A)

【請求項27】 分子鎖末端に導入される官能基は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、架橋性シリル基、又は、末端若しくは内部アルケニル基である請求項26記載の製造方法。

【請求項28】 分子鎖末端に導入される官能基は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、架橋性シリル基、又は、末端若しくは内部アルケニル基である請求項27記載の製造方法。

【請求項29】 分子鎖末端に導入される官能基は、末端又は内部アルケニル基である請求項28記載の製造方法。

【請求項30】 共役ポリエン化合物(II)中の共役ポリエン構造が、共役ジエン構造である請求項26～29のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項31】 共役ポリエン化合物(II)は、イソプレン、ビベリレン又はブタジエンである請求項30記載の製造方法。

【請求項32】 リビングラジカル重合は、原子移動ラジカル重合である請求項26～31のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項33】 金属錯体触媒として、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体を用いる請求項32記載の製造方法。

【請求項34】 金属錯体触媒として、銅の錯体を用いる請求項33記載の製造方法。

【請求項35】 開始剤として、開始点以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、又は、開始点以外に官能基を持つハロゲン化スルホニル化合物を用いる請求項32～34のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項36】 開始剤として、開始点を複数持つ開始剤を用いる請求項32～35のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項37】 共役ポリエン化合物(II)を重合反応の終点で添加する請求項26～36のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項38】 請求項26～37のいずれか1項に記載の製造方法により得られる分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体を、さらにアルカリ性化合物で処理することにより残存していた末端ハロゲン基を除去して得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項39】 請求項26～38のいずれか1項に記載の製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項40】 ビニル系重合体が(メタ)アクリレート系重合体である請求項39に記載の重合体。

【請求項41】 ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である請求項40に記載の重合体。

【請求項42】 ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系

重合体である請求項41に記載の重合体。

【請求項43】 数平均分子量が500～100000である請求項39～42のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項44】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満である請求項39～43のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項45】 請求項26～38のいずれか1項に記載の方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体。

【請求項46】 請求項29、30、32、33、34、35、36、37又は38に記載の方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体に対し、水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基及び架橋性シリル基を持つ化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体。

【請求項47】 (A)請求項26～38のいずれか1項に記載の方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、及び、(B)ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項48】 (A)請求項29、30、32、33、34、35、36、37又は38に記載の方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体、及び、(B)水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項49】 (B)成分は多価イソシアネートである請求項48記載の硬化性組成物。

【請求項50】 請求項29、30、32、33、34、35、36、37又は38に記載の方法で製造できる分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項51】 (A)請求項29、30、32、33、34、35、36、37又は38に記載の方法で製造できる分子鎖末端にエポキシ基を有するビニル系重合体、及び、(B)エポキシ樹脂用硬化剤、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子鎖末端に官能基を持つビニル系重合体、その製造法、及び該重合体を含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】複数の分子鎖末端に官能基を有する重合

(4) 000-281718 (P2000-281718A)

体は、そのもの単独、あるいは適当な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。中でも末端にアルケニル基、水酸基あるいは架橋性シリル基を有する重合体はそれらの代表例である。末端にアルケニル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、あるいは光反応を利用することにより架橋硬化する。水酸基を末端に有する重合体はポリイソシアネートと反応することによりウレタン架橋を形成し硬化する。また、架橋性シリル基を末端に有する重合体は、適当な縮合触媒の存在下、湿分を吸収することにより硬化物を与える。

【0003】このような、アルケニル基、水酸基あるいは架橋性シリル基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0004】上に例示した、イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性など、上記のポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体及びポリエステル系重合体では得られない特性を有している。このうち、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

【0005】アルケニル基などの架橋性官能基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性官能基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易でない。

【0006】特開平5-255415号公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を合成する方法が開示されている。また、特開平5-262808号公報には、連鎖移動剤としてヒドロキシル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示さ

れている。しかしこれらの方法で両末端に確実にアルケニル基を導入することは容易でない。また、末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、比較的入手が容易な化合物を用いて分子鎖末端に官能基を確実に導入することにより、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製品化をより容易に行うことを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】ラジカル重合では、通常、 α -オレフィンのような活性化されていないオレフィンとは重合しないことが知られている。これは、最近盛んに研究が行われているリビングラジカル重合でも同様である。

【0009】我々は、別に、鋭意研究した結果、リビングラジカル重合系に活性化されていない(重合性の低い)オレフィンを添加すると、その成長末端にはほぼ1つだけ付加することを見出し、これを利用することにより、末端に様々な官能基を有する重合体を製造する方法を発明した。本発明においては、工業的な入手可能性が広がる内部オレフィン化合物を用いることにより、末端に官能基を導入することができる。

【0010】すなわち、第一の本発明は、ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、重合中又は重合の終点において、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物(I)を添加することにより、上記官能基を重合体の分子鎖末端に導入することからなる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法である。

【0011】また第一の本発明はビニル系重合体にも関し、具体的には、上記製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体；上記方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体；並びに、上記方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体に対し、水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基及び架橋性シリル基を持つ化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体でもある。

【0012】更に第一の本発明は上記ビニル系重合体を含有する硬化性組成物にも関し、具体的には、(A)上記方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、及び、(B)ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含有する硬化性組成物；

(A)上記方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はア

(5) 000-281718 (P2000-281718A)

ミノ基を有するビニル系重合体、及び、(B)水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を含有する硬化性組成物；上記方法で製造できる分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、を含有する硬化性組成物；並びに(A)上記方法で製造できる分子鎖末端にエポキシ基を有するビニル系重合体、及び、(B)エポキシ樹脂用硬化剤、を含有する硬化性組成物でもある。

【0013】一方、ラジカル重合では、通常、ブタジエン等の共役ジエン化合物が重合することがよく知られており、工業的にも実施されている。これはリビングラジカル重合においてもモノマーとして用いられている。しかし、これを末端官能基の導入に利用することについては、これまで全く報告例はない。

【0014】我々は鋭意研究した結果、リビングラジカル重合系に共役ポリエン化合物を添加すると、その末端にアルケニル基をはじめとする様々な官能基を有する重合体を製造する方法を発明した。

【0015】すなわち、第二の本発明は、ラジカル重合性ビニル単体のリビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物(II)を添加することにより、上記化合物(II)由来の官能基を重合体の分子鎖末端に導入することからなる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法である。

【0016】また第二の本発明はビニル系重合体にも関し、具体的には、上記製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体；上記方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体；並びに、上記方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体に対し、水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基及び架橋性シリル基を持つ化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体でもある。

【0017】更に第二の本発明は上記ビニル系重合体を含有する硬化性組成物にも関し、具体的には、(A)上記方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、及び、(B)ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含有する硬化性組成物；

(A)上記方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体、及び、(B)水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を含有する硬化性組成物；上記方法で製造できる分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、を含有する硬化性組成物；並びに(A)上記方法で製造できる分子鎖末端にエポキシ基を有するビニル系重合体、及び、(B)エポキシ樹脂用硬化剤、を含有する

硬化性組成物でもある。

【0018】

【発明の実施の形態】まず第一の本発明について説明する。第一の本発明によると、ラジカル重合性ビニル単体のリビングラジカル重合において、重合中又は重合の終点において、官能基及び内部アルケニル基を有する化合物(I)を添加することにより、重合生長末端と内部アルケニル基の反応により上記官能基が重合体の分子鎖末端に導入されて、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体を製造することができる。第一の本発明では、1つの分子鎖末端にほぼ1つの化合物(I)を反応させることが可能であるので、非常に制御された構造の末端官能化ビニル系重合体を得ることができる。またこのビニル系重合体は官能基が炭素-炭素結合を介して主鎖に結合しているため、耐候性等の点から非常に安定なものである。

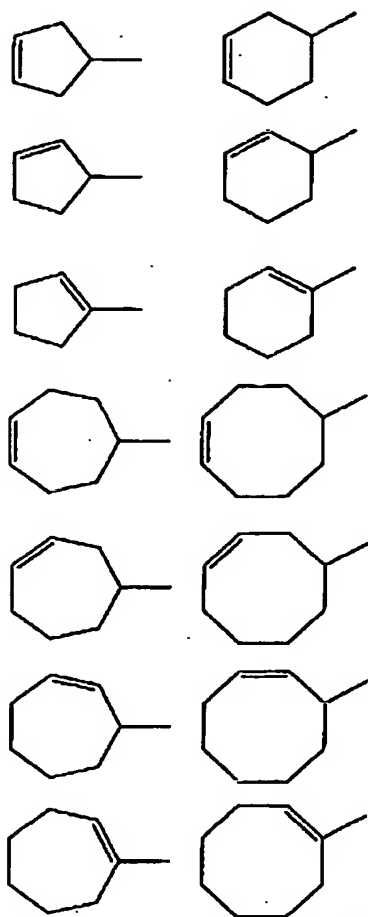
【0019】化合物(I)が有する上記内部アルケニル基としては特に限定されないが、下記のものが例示される。

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{R}^1-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3)-$ 、 $\text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3)-$ 、

【0020】

【化1】

(6) 000-281718 (P2000-281718A)



【0021】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1～20の有機基、好ましくは炭化水素基であり、互いに結合して環構造を形成しても構わない。)

【0022】 R^1 、 R^2 、 R^3 の具体例としては、特に限定されないが、下記のものが例示される。

$-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_2-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-C_6H_5(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)_2$

(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

【0023】化合物(I)が有する上記官能基としては特に限定されないが、好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、架橋性シリル基、及び、末端又は内部アルケニル基が挙げられる。より好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、架橋性シリル基、及び、末端又は内部

アルケニル基であり、特に好ましくは末端又は内部アルケニル基である。

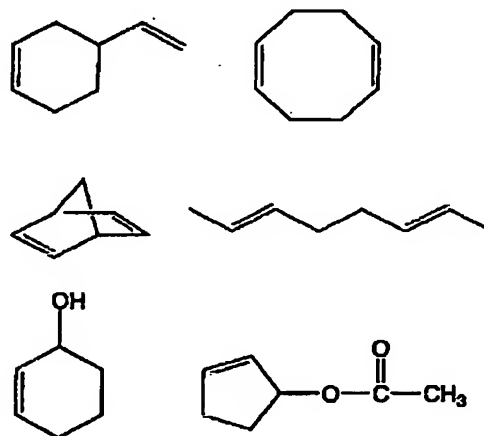
【0024】なお、本明細書中、末端アルケニル基とは、炭素-炭素二重結合を構成する一方の炭素原子に2個の水素原子が結合している構造、すなわち $CH_2=C$ を含む基のことをいう。また、内部アルケニル基とは、上記末端アルケニル基以外のアルケニル基のことをいう。

【0025】化合物(I)が有する官能基が末端又は内部アルケニル基である場合には、官能基及び内部アルケニル基を有する化合物(I)は、内部アルケニル基を2個有する化合物を意味するか、又は、内部アルケニル基と末端アルケニル基の両方を有する化合物を意味する。ただしこの場合、2つのアルケニル基は共役していない。

【0026】化合物(I)が有する官能基が、アミノ基、水酸基又はカルボン酸基などの、重合生長末端又は触媒に影響を与える可能性がある官能基の場合には、このような官能基を一般的な保護基により保護したものをを用いることができる。適当な保護基としては、アセチル基、シリル基、アルコキシ基などが挙げられる。化合物(I)としては特に限定されないが、具体的には下記のものが例示される。

【0027】

【化2】



【0028】化合物(I)は、官能基を有する環状オレフィンであることが好ましい。ここで環状オレフィンとは、環状炭化水素であって、環の一部の炭素-炭素結合が炭素-炭素二重結合を形成しているものをいう。より好ましくは、末端アルケニル基を有する環状オレフィン、又は、内部アルケニル基を有する環状オレフィンである。特に好ましくは、4-ビニルシクロヘキセン及び1,5-シクロオクタジエンである。

【0029】「リビングラジカル重合法」は、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル

(7) 000-281718 (P2000-281718A)

重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0030】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明においてはより好ましいものである。なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0031】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.), 1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules), 1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0032】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamoto ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。本発明において、これらのうちの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0033】これらのリビングラジカル重合のうちで、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用い

る方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル (=N-O·) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ヒペリジニルオキシラジカルや 2, 2, 5, 5-置換-1-ヒペリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ヒペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ヒペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オクソ-1-ヒペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ヒペリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0034】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

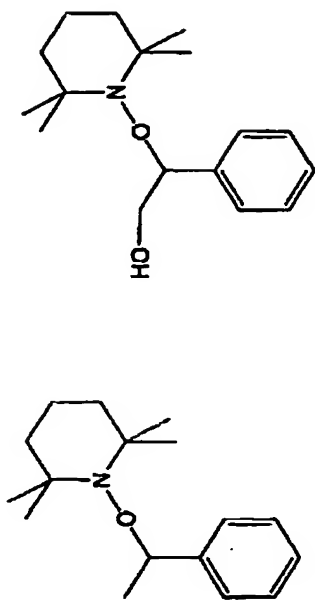
【0035】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0036】Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0037】

【化3】

(8) 000-281718 (P2000-281718A)



【0038】アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に該官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、両末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる。

【0039】上記のニトロキッド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

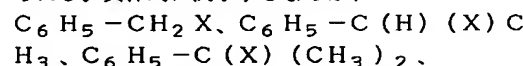
【0040】次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化合物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物（例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。触媒としては、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を用いられる。金属種としては特に0価及び1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄が好適である。具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、



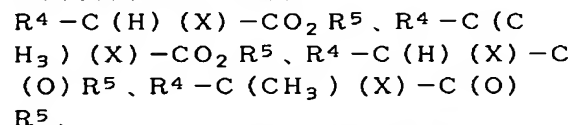
（式中、 R^6 は水素、またはメチル基、 R^{11} 、 R^{12} は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{13} は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 p -フェニレン基、 R^{14} は直接結合、または炭素数1

過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビビリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントリン、およびその誘導体、トリブチルアミン等のアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレントetraアミン等のポリアミン、等の配位子が添加される。また、二価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（ $RuCl_2(PPh_3)_3$ ）も触媒として好適である。この触媒を使用するときは、その活性を高めるためにトリアルコキシアルミニウム等のアルミニウム化合物が添加される。さらに、二価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体（ $FeCl_2(PPh_3)_3$ ）も触媒として好適である。

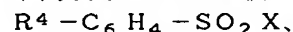
【0041】この重合法においては有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、 R^4 、 R^5 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）



（上式において、 R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）

等が挙げられる。

【0042】また、重合を開始する官能基（開始点）以外に官能基を持つ有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に両末端に官能基が導入されたビニル系重合体が得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。

【0043】アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に制限はないが、例えば、一般式1に示す構造を有するものが例示される。

～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）

これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0044】置換基 R^{11} 、 R^{12} の具体例としては、

(9) 000-281718 (P2000-281718A)

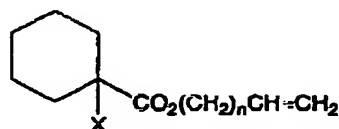
水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^{11} と R^{12} は他端において連結して環状骨格を形成していてもよく、そのような場合、 $-R^{11}-R^{12}-$ は例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、等が例示される。

【0045】一般式1で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

【0046】

【化4】

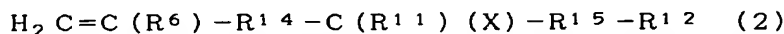
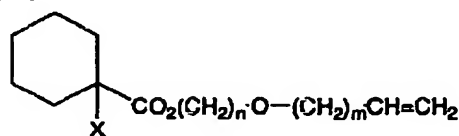


【0047】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、*n*は0～20の整数)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

【0048】

【化5】



(式中、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、Xは上記に同じ、 R^{15} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、*o*-, *m*-, *p*-フェニレン基を表す)

【0051】 R^{14} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{15} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{14} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するため

【0049】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、*n*は1～20の整数、*m*は0～20の整数)

o-, *m*-, *p*- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、*n*は0～20の整数)

o-, *m*-, *p*- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、*n*は1～20の整数、*m*は0～20の整数)

o-, *m*-, *p*- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、*n*は0～20の整数)

o-, *m*-, *p*- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、*n*は1～20の整数、*m*は0～20の整数)

【0050】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式2で示される化合物が挙げられる。

に、 R^{15} としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0052】一般式2の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}$

(000) 000-281718 (P2000-281718A)

(H) (X) -CO₂ R, CH₂=CH (CH₂)₈ C
 (H) (X) -CO₂ R, CH₂=CHCH₂ C (H)
 (X) -C₆ H₅, CH₂=CH (CH₂)₂ C (H)
 (X) -C₆ H₅, CH₂=CH (CH₂)₃ C (H)
 (X) -C₆ H₅,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0053】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X, o-, m-, p-CH₂=CH-(CH

R¹¹ R¹² C (X) -R¹³ -R¹⁴ -C (H) (R⁶) CH₂ -[Si (R¹⁶)_{2-b} (Y)_b O]_m -Si (R¹⁷)_{3-a} (Y)_a (3)

(式中、R⁶、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

【0056】一般式3の化合物を具体的に例示するならば、

XCH₂ C (O) O (CH₂)_n Si (OCH₃)₃、
 CH₃ C (H) (X) C (O) O (CH₂)_n Si (OCH₃)₃、(CH₃)₂ C (X) C (O) O (CH₂)_n Si (OCH₃)₃、XCH₂ C (O) O (CH₂)_n Si (CH₃) (OCH₃)₂、CH₃ C (H) (X) C (O) O (CH₂)_n Si (CH₃) (OCH₃)₂、(CH₃)₂ C (X) C (O) O (CH₂)_n Si (CH₃) (OCH₃)₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)

XCH₂ C (O) O (CH₂)_n O (CH₂)_m Si (OCH₃)₃、H₃ C C (H) (X) C (O) O (CH₂)_n O (CH₂)_m Si (OCH₃)₃、(H₃ C)₂ C (X) C (O) O (CH₂)_n O (CH₂)_m Si (OCH₃)₃、CH₃ CH₂ C (H) (X) C (O) O (CH₂)_n O (CH₂)_m Si (OCH₃)₃、XCH₂ C (O) O (CH₂)_n O (CH₂)_m Si (CH₃) (OCH₃)₂、H₃ C C (H) (X) C (O) O (CH₂)_n O (CH₂)_m -Si (CH₃) (OCH₃)₂、(H₃ C)₂ C (X) C (O) O (CH₂)_n O (CH₂)_m -Si (CH₃) (OCH₃)₂、CH₃ CH₂ C (H) (X) C (O) O (CH₂)_n O (CH₂)_m -Si (CH₃) (OCH₃)₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

【0057】o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH

(R¹⁷)_{3-a} (Y)_a Si-[OSi (R¹⁶)_{2-b} (Y)_b]_m-CH₂-C (H) (R⁶)-R¹⁴-C (R¹¹) (X)-R¹⁵-R¹² (4)

(式中、R⁶、R¹¹、R¹²、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

【0059】このような化合物を具体的に例示するならば、

2)_n-O-C₆H₄-SO₂X、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

【0054】アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のアルケニル基も重合末端と反応する可能性があるため、重合条件および添加するオレフィン化合物との反応条件には注意が必要である。具体的な例としては、重合の早い段階でオレフィン化合物を添加することがあげられる。

【0055】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に制限はないが、例えば一般式3に示す構造を有するものが例示される。

2)₂ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ C (H) (X) -C₆H₄-(CH₂)₂ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ CH₂ C (H) (X) -C₆H₄-(CH₂)₂ Si (OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ C (H) (X) -C₆H₄-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ CH₂ C (H) (X) -C₆H₄-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ C (H) (X) -C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ CH₂ C (H) (X) -C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ C (H) (X) -C₆H₄-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ CH₂ C (H) (X) -C₆H₄-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-XC₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ C (H) (X) -C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃ CH₂ C (H) (X) -C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0058】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としてはさらに、一般式4で示される構造を有するものが例示される。

(CH₃O)₃ SiCH₂CH₂C (H) (X) C₆H₅、(CH₃O)₂ (CH₃) SiCH₂CH₂C (H) (X) C₆H₅、(CH₃O)₃ Si (CH₂)₂ C (H) (X) -CO₂ R、(CH₃O)₂ (C

(図1) 100-281718 (P2000-281718A)

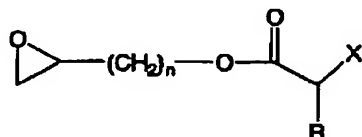
$\text{H}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数) エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

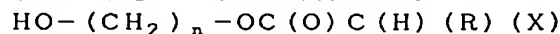
【0062】

【化6】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

【0060】ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

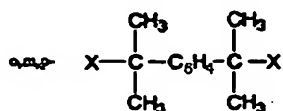
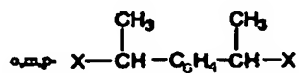
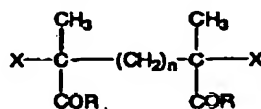
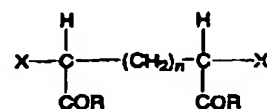
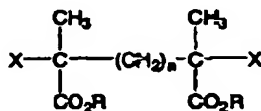
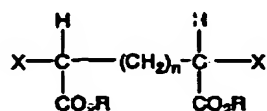
【0061】アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

【0063】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)官能基を1分子内に2つ以上有するビニル系重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

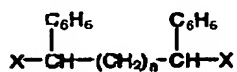
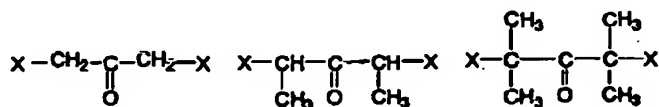
【0064】

【化7】

(2) 100-281718 (P2000-281718A)

(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

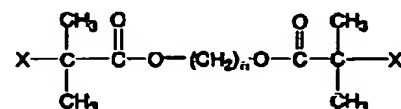
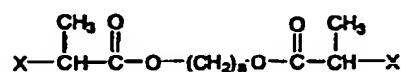
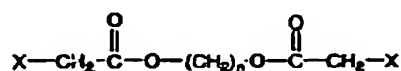


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

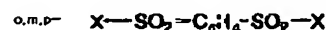
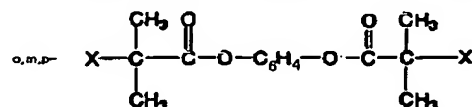
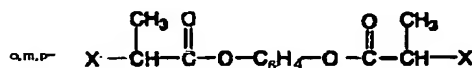
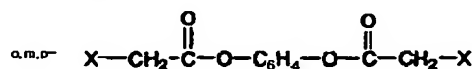
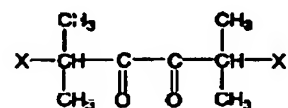
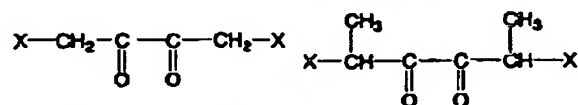
【0065】

【化8】

(表3) 100-281718 (P2000-281718A)



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0066】等があげられる。この重合において用いられるラジカル重合性ビニル単量体としては特に制約はなく、各種のものをを用いることができる。また、ここに示されている重合系はリビング重合であるため、重合性単量体の逐次添加によりブロック共重合体を製造することも可能である。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチ

ル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチ

(4) 100-281718 (P2000-281718A)

レン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及び塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどが挙げられ、これらは単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。これらの内では、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル系モノマーが好ましく、更に本発明の官能基導入反応の反応性の高さやガラス転移点の低さなどからアクリル酸エステル系モノマーが好ましく、特にアクリル酸ブチルが好ましい。

【0067】重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。これらは特に限定されないが、例示するならば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、重合は室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

【0068】このような重合の最中および終点において、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物（I）を添加すると、アルケニル基を介して各末端にほぼ1つつ付加し、その結果として、化合物（I）の有する官能基が重合体の末端に導入される。ここで重合の終点とは、単量体の好ましくは80%以上が反応した時点、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上、特別に好ましくは99%以上が反応した時点とい

う。

【0069】化合物（I）を添加する量は、特に限定されない。これらの化合物のアルケニル基の反応性はあまり高くないため、反応速度を高めるためには添加量を増やすことが好ましく、一方、コストを低減するためには添加量は成長末端に対して等量に近い方が好ましく、状況により適正化する必要がある。

【0070】また、末端にアルケニル基を導入するために、化合物（I）として、内部アルケニル基を含むアルケニル基を2つ以上持つ化合物を用いる場合、重合成長末端に対して過剰量添加することが好ましい。等量あるいは末端より少量の場合、2つのアルケニル基の両方もが反応し、重合末端をカップリングしてしまう可能性がある。2つのアルケニル基の反応性が等しい化合物の場合、カップリングの起こる確率は、過剰に添加する量に応じて統計的に決まってくる。よって、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

【0071】また第一の本発明は、上記製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体である。上記末端官能基は、ビニル系重合体のリビングラジカル重合の生長末端にアルケニル基が付加することにより導入されたものである。従って、上記分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体は、分子鎖中にヘテロ原子が介在することなく、直接炭素-炭素結合のみにより、官能基が重合体の末端一つにつきほぼ一つ結合していることを特徴とする。

【0072】重合体1分子中に含まれる末端基の数には特に制約はないが、硬化性組成物などに用いられる場合には、2つ以上含まれることが好ましい。本発明の重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（*M_w*）と数平均分子量（*M_n*）の比（*M_w*/*M_n*）が好ましくは1.8以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、最も好ましくは1.3以下である。

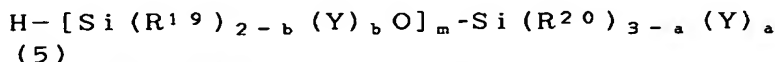
【0073】本発明の重合体の数平均分子量は500～100000の範囲が好ましく、3000～40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

【0074】本発明において製造された重合体は、その導入された官能基をそのまま利用する、あるいは更なる変換反応を行って別の官能基にして利用される。具体的には、アルケニル基は、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物によるヒドロシリル化反応により、架橋性シリル基に変換することができる。末端にアルケニル基を有するビニル系重合体としては、既に説明した方法により得られるものをすべて好適に用いることができる。

【0075】ヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式5で表される化合

(5) 100-281718 (P2000-281718A)

物が例示される。

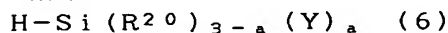


(式中、 R^{19} 、 R^{20} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-(R')$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{19} または R^{20} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

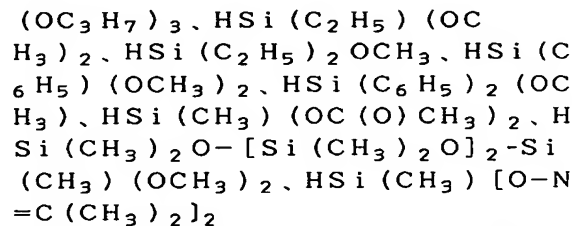
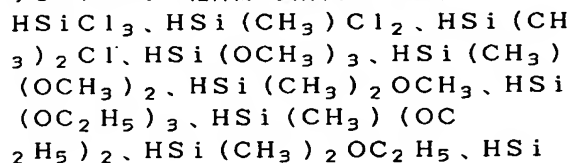
【0076】上記 Y で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知のものをを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $a+mb$ 、すなわち、加水分解性基の総和は、1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度までであってもよい。

【0077】一般式5における R^{19} 、 R^{20} の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 R' がメチル基やフェニル基等である $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシリル基等が挙げられる。

【0078】これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式6



(式中、 R^{20} 、 Y 、 a は前記と同じ。)で表される架橋性基を有するヒドロシラン化合物が、入手容易な点から好ましい。一般式5または6で示される架橋性基を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、



(ただし、上記化学式中、 C_6H_5 はフェニル基を示す)等が挙げられる。

【0079】このような架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒が使用される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0080】ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものをを用いることができる。例示するならば、ジ- t -ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- t -ブチルペルオキシ-ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- t -ブチルペルオキシ-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、 t -ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス- t -ブチルペルオキシ-イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、 p -クロロベンゾイルペルオキシド、 m -クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸- t -ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ- t -ブチルペルオキシ-シクロヘキサン、1, 1-ジ- t -ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0081】また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、重合体中のアルケニル基1molに対し、 10^{-1} ~ 10^{-8} molの範囲で用いるのが良く、好ましくは 10^{-3} ~ 10^{-6} molの範囲で用いるのがよい。1

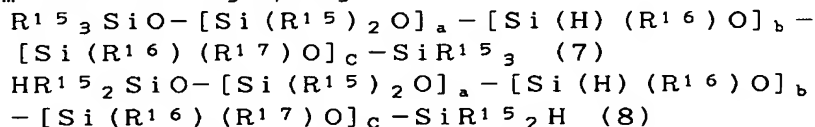
(6) 100-281718 (P2000-281718A)

0-8 mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので10⁻¹ mol 以上用いないのが好ましい。

【0082】また、分子鎖末端の水酸基は、アリルクロライドやアリルプロマイドとのアルカリ性化合物を用いた縮合反応によりアルケニル基に変換することができる。また、エピクロヒドリンを用いた同様の反応によりエポキシ基に変換できる。更に、分子鎖末端の水酸基あるいはアミノ基は、水酸基あるいはアミノ基と反応しうる官能基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物との反応により、架橋性シリル基にも変換できる。水酸基あるいはアミノ基と反応する官能基としては、例えばハロゲン、カルボン酸ハライド、カルボン酸、イソシアネート基等が挙げられるが、化合物の入手容易性や、水酸基と反応させる際の反応条件がマイルドで、架橋性シリル基の分解が起こりにくい点で、イソシアネート基が好ましい。

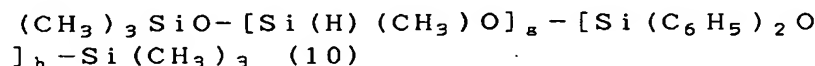
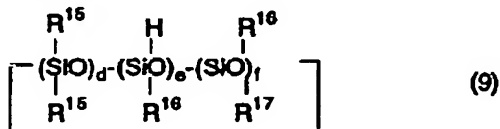
【0083】このような、架橋性シリル基を有するイソシアネート系化合物としては特に制限はなく、公知のものを使用することができる。具体例を示すならば、

(CH₃O)₃Si-(CH₂)_n-NCO、(CH₃O)₂(CH₃)Si-(CH₂)_n-NCO、(C₂H₅O)₃Si-(CH₂)_n-NCO、(C₂H₅O)₂(CH₃)Si-(CH₂)_n-NCO、(i-C₃H₇O)₃Si-(CH₂)_n-NCO、(i-C₃H₇O)₂(CH₃)Si-(CH₂)_n-NCO、(i-C₃H₇O)(CH₃)₂Si-(CH₂)_n-NCO、(CH₃O)₃Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(CH₃O)₂(CH₃)Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(C₂H₅O)₃Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(C₂H₅O)₂(CH₃)Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(i-C₃H₇O)₃Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(i-C₃H₇O)₂(CH₃)Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(i-C₃H₇O)(CH₃)₂Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、



(式中R¹⁵およびR¹⁶は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、R¹⁷は炭素数1~10のアルキル基または炭素数7~10のアラルキル基、aは0≤a≤100、bは2≤b≤100、cは0≤c≤100の整数を示す)、一般式9で表される環状シロキサン【0088】

【化9】



Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(i-C₃H₇O)₂(CH₃)Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(上記式中、n、mは1~20の整数)等が挙げられる。

【0084】末端に水酸基を有するビニル系重合体と、架橋性シリル基を有するイソシアネート化合物の反応は、無溶媒、または各種の溶媒中で行うことができ、反応温度は、0℃~100℃、好ましくは、20℃~50℃である。この際、水酸基とイソシアネート基の反応を促進するために既に例示したスズ系触媒、3級アミン系触媒を使用することができる。

【0085】更に第一の本発明は、上記分子鎖末端に官能基を持つビニル系重合体を含有する、様々な架橋反応を利用した硬化性組成物である。末端にアルケニル基を有する重合体は、(A)アルケニル基を有する重合体、(B)ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含有する硬化性組成物にできる。

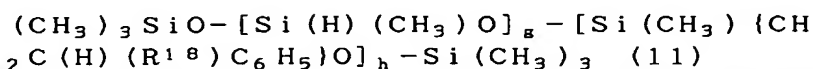
【0086】(A)成分の末端にアルケニル基を有するビニル系重合体は、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いても良い。(A)成分の分子量としては特に制限はないが、500~100000の範囲にあるのが好ましく、3000~40000がさらに好ましい。500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上であると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0087】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。すなわち、一般式7または8で表される鎖状ポリシロキサン

【0089】(式中R¹⁵およびR¹⁶は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、R¹⁷は炭素数1~10のアルキル基または炭素数7~10のアラルキル基、dは0≤d≤8、eは2≤e≤10、fは0≤f≤8の整数を示し、かつ3≤d+e+f≤10である)を用いることができる。

【0090】これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でもビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、一般式10、11で示される鎖状シロキサンや、一般式12、13で示される環状シロキサンが好ましい。

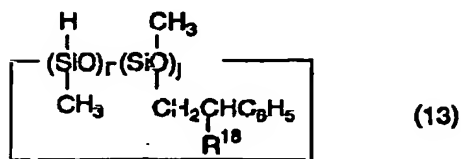
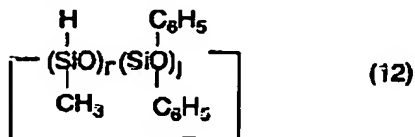
(7) 00-281718 (P2000-281718A)



(式中、 R^{18} は水素またはメチル基、 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数、 C_6H_5 はフェニル基を示す)

【0091】

【化10】



【0092】(式中、 R^{18} は水素、またはメチル基、 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i+j \leq 10$ である整数、 C_6H_5 はフェニル基)

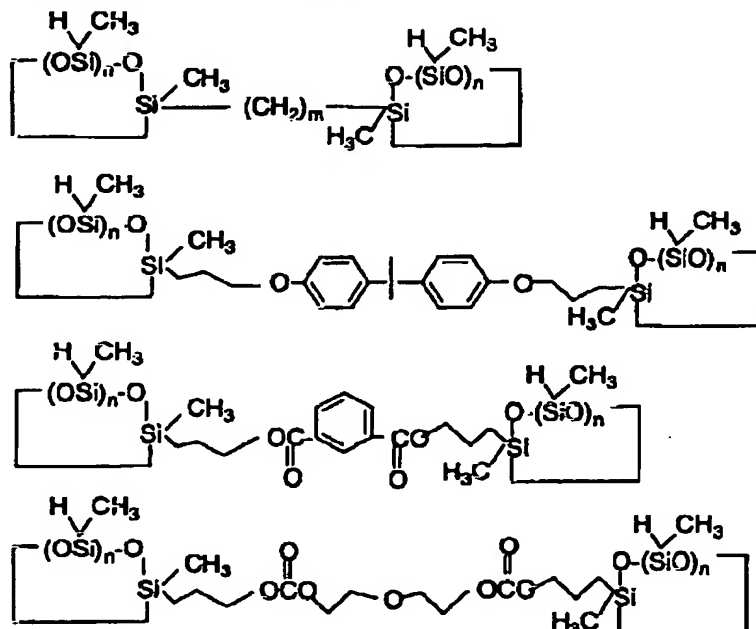
(B) 成分の少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有

する硬化剤としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式7~13に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものをを用いることができる。例示するならば、1, 4-ベンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0093】一般式7~13に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサン除去のしやすさ、さらには(A)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0094】

【化11】



(n は 2~4 の整数、 m は 5~10 の整数)

【0095】重合体(A)と硬化剤(B)は任意の割合

で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニ

(18) 100-281718 (P2000-281718A)

ル基とヒドロシル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0096】重合体(A)と硬化剤(B)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシル化触媒が添加される。このようなヒドロシル化触媒としては、すでに述べた各種のものが用いられる。

【0097】また、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体は、これを主成分とする硬化性組成物にすることができる。末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。加水分解速度は温度、湿度、加水分解性基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な加水分解性基を選択しなければならない。

【0098】硬化反応を促進するために縮合触媒を添加してもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリリス(ジメチルアミノ)メチルフェニル、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,3-ジアザビシクロ(5,4,6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラン触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、0.01～10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

【0099】主成分である末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0～100℃、好

ましくは10～50℃で1時間～1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0100】主成分である末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0～100℃、好ましくは10～50℃で1時間～1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0101】更には、分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体は、これを主成分とする硬化性組成物にすることができる。この硬化性組成物は以下の2成分：

(A)末端に水酸基を有するビニル系重合体、(B)水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物、を必須成分とするものである。ただし、重合体は水酸基の代わりにアミノ基を有するものであっても良い。

【0102】(A)成分の末端に水酸基を有するビニル系重合体は単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。分子量としては特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。500以下であるとビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上になると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる場合がある。

【0103】(B)成分の水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物としては、特に限定はないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化合物または低縮合化合物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化合物等が挙げられる。

【0104】1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物としては従来公知のものを使用することができ、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、一方社油脂製B-45のごときトリイソシアネート、等のイソシアネート化合物、スミジュールN(住友バイエルウレタン社製)のごときビュレットポリイソシアネート化合物、デスモジュールIL、HL(バイエルA.G.社製)、コロネートEH(日本ポリウレタン工業社製)のごときイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物、スミジュールL(住友バイエルウレ

(19) 00-281718 (P2000-281718A)

タン社製)のごときアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL(日本ポリウレタン社製)のごときアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。これらは単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

【0105】末端に水酸基を有する重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物との配合比については特に限定されないが、例えば、イソシアネート基と末端に水酸基を有するビニル系重合体の水酸基の比率(NC/OH (モル比))が0.5~3.0であることが好ましく、0.8~2.0であることがより好ましい。

【0106】末端に水酸基を有するビニル系重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物との硬化反応を促進させるために、必要に応じて、有機スズ化合物や3級アミン等の公知の触媒を添加してもよい。

【0107】有機スズ化合物の具体例としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート等が挙げられる。また、3級アミン系触媒としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン1,3-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン1,6-ジアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、N-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、エチレングリコールビス（3-ジメチル）アミノプロピルエーテル等が例示される。

【0108】本発明における硬化性組成物に使用されるアミノプラスト樹脂としては特に限定はなく、メラミンとホルムアルデヒドとの付加反応物（メチロール化合物）、メラミンとホルムアルデヒドの低縮合物、それらのアルキルエーテル化物、ならびに尿素樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用しても構わない。末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体と、アミノプラスト樹脂の硬化反応を促進する目的で、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の公知の触媒を添加してもよい。

【0109】この発明の硬化性組成物に用いられる、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物とし

ては、特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化物等が挙げられ、これらは単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

【0110】本発明の2成分（A）、（B）、および必要に応じて硬化触媒を混合し硬化させれば、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に0℃~100℃、好ましくは20℃~80℃である。

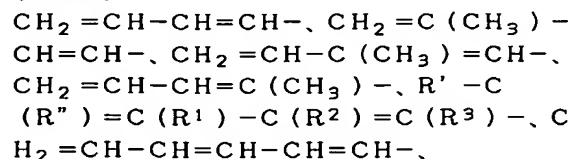
【0111】硬化物の性状は用いる（A）成分の重合体および（B）成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0112】更に、分子鎖末端にエポキシ基を持つ重合体は、（A）末端にエポキシ基を持つ重合体、（B）エポキシ樹脂用硬化剤、を含有する硬化性組成物にできる。（B）硬化剤としては、各種のものが使用できる。例示するならば、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、酸無水物、ユリア、メラミン、フェノール樹脂である。

【0113】以上のような本発明の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等である。

【0114】次いで第二の本発明について説明する。第二の本発明では、ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物（II）を添加することにより、重合生長末端と共役ポリエン構造の反応により、化合物（II）由来の官能基（共役ポリエン構造の反応後のアルケニル基、及び、化合物（II）が共役ポリエン構造以外に官能基を有する場合の該官能基）が重合体の分子鎖末端に導入されて、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体を製造することができる。第二の本発明では、1つの分子鎖末端にはほぼ1つの化合物（II）を反応させることが可能であるので、非常に制御された構造の末端官能化ビニル系重合体を得ることができる。またこのビニル系重合体は官能基が炭素-炭素結合を介して主鎖に結合しているため、耐候性等の点から非常に安定なものである。

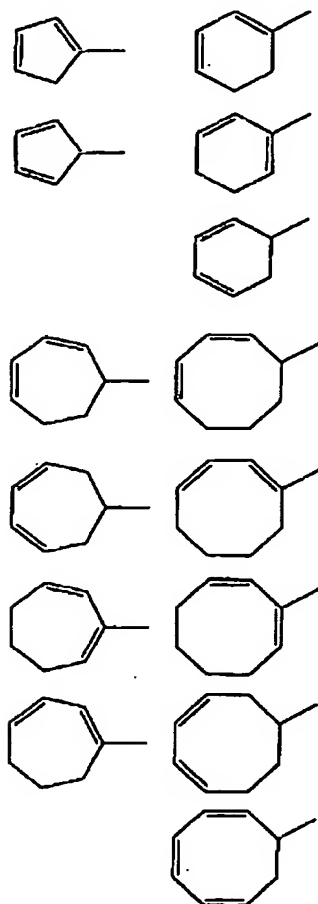
【0115】共役ポリエン化合物（II）中の共役ポリエン構造としては特に限定されないが、下記のものが例示される。



(20) 100-281718 (P2000-281718A)

【0116】

【化12】



【0117】(式中、 R' 、 R'' 、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子または炭素数1～20の有機基好ましくは炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成しても構わない。)

【0118】 R' 、 R'' 、 R^1 、 R^2 、 R^3 の具体例としては、特に限定されないが、下記のものが例示される。

$-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_2-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C(CH_3)_2-(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-C_6H_5(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)_2$

(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

【0119】なかでも共役ポリエン構造は、入手容易性の観点から、共役ジエン構造が好ましい。共役ポリエン

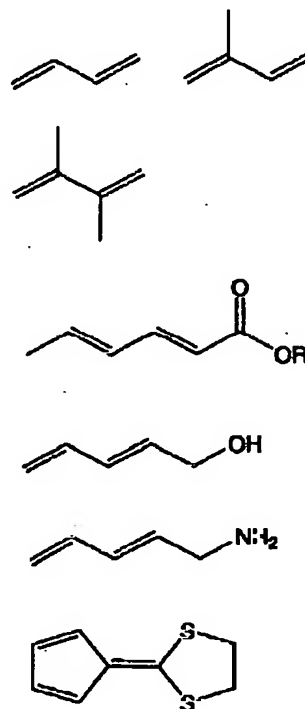
化合物(II)は、共役ポリエン構造のみを有する化合物であってもよいし、共役ポリエン構造及び他の官能基を有する化合物であってもよい。共役ポリエン構造のみを有する化合物である場合には、重合体の分子鎖末端に導入される官能基は、アルケニル基である。共役ポリエン構造及び他の官能基を有する化合物である場合には、導入される官能基は、アルケニル基と上記他の官能基である。

【0120】重合体の分子鎖末端に導入される官能基としては特に限定されないが、好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、架橋性シリル基、及び、末端又は内部アルケニル基が挙げられる。より好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、架橋性シリル基、及び、末端又は内部アルケニル基であり、特に好ましくは末端又は内部アルケニル基である。なお、化合物(II)が共役ポリエン構造以外に末端又は内部アルケニル基を有する場合には、これらと共役ポリエン構造は共役していない。

【0121】化合物(II)が有する官能基が、アミノ基、水酸基又はカルボン酸基などの、重合生長末端又は触媒に影響を与える可能性がある官能基の場合には、このような官能基を一般的な保護基により保護したものをを用いることができる。適当な保護基としては、アセチル基、シリル基、アルコキシ基などが挙げられる。共役ポリエン化合物(II)としては特に限定されないが、具体的には下記のものが例示される。

【0122】

【化13】



(21) 00-281718 (P2000-281718A)

【0123】(Rは水素原子または炭素数1~20の有機基。)

特に、反応性及び入手容易性のバランスという観点から、イソプレン、ヒペリレン及びブタジエンが好ましい。

【0124】第二の本発明に適用されるリビングラジカル重合及びその重合条件、並びに、用いられるラジカル重合性ビニル単量体は、第一の本発明で上述したものと同様である。

【0125】上記製造方法において共役ポリエン化合物(II)を添加する時期としては、制御された構造の重合体を得るために、重合の終点が好ましい。ここで重合の終点とは、全単量体のうち、好ましくは約80モル%以上が反応した時点、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、特に好ましくは99モル%以上が反応した時点のことをいう。

【0126】共役ポリエン化合物(II)の添加量としては特に限定されないが、分子鎖末端のモル数と同モル数程度を添加することにより、各分子鎖末端にほぼ1つ(1組)ずつの官能基を導入することができる。

【0127】以上のような方法により得られた分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体は、リビングラジカル重合法として原子移動ラジカル重合法を用いた場合、導入された官能基と共に、ハロゲン基が分子鎖末端に残存する。このような重合体をアルカリ性化合物で処理すると、残存している末端ハロゲン基を、置換反応や脱離反応により除去することができる。上記アルカリ性化合物としては特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の無機化合物が挙げられる。

【0128】第二の本発明の製造方法で得られるビニル系重合体も、上述したような性質を有するものであり、上記と同様の硬化性組成物とすることができる。

【0129】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0130】(実施例1) 200mLのガラス反応容器に、窒素下で、アクリル酸ブチル(100.0mL、89.4g、697.5mmol)、臭化第一銅(375mg、2.62mmol)、ジエチル2,5-ジプロモアジペート(3.14g、8.72mmol)およびアセトニトリル(10mL)を仕込んだ。70℃で加熱攪拌し、ペンタメチルジエチレントリアミン(0.18mL、151mg、0.87mmol)を添加し、重合を開始した。

【0131】125分後に4-ビニルシクロヘキセン(22.67mL、18.86g、174.4mmol)を添加し、ペンタメチルジエチレントリアミンを追加した。この時点でのアクリル酸ブチルの重合率は約90%であった。70℃で加熱攪拌を280分間継続し

た。混合物を活性アルミナで処理した後、過剰の4-ビニルシクロヘキセン(沸点126℃)を減圧下加熱して留去した。¹H-NMRにより、4-ビニルシクロヘキセンの内部アルケニル基が消費され、重合体が末端アルケニル基を有していることを確認した。

【0132】(実施例2) 実施例1と同様に重合を実施し、4-ビニルシクロヘキセンの代わりに1,5-シクロオクタジエンを添加した。同様に処理し、¹H-NMRにより、重合体にアルケニル基が導入されていることを確認した。

【0133】(実施例3) 実施例1及び2と同様の方法で合成された末端にアルケニル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体にメチルジクロロシランを白金触媒を用いて反応させると、ヒドロシリル化が進行し、重合体末端にシリル基が導入された。

【0134】(実施例4) 実施例3と同様の方法で合成された、末端に架橋性シリル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体に水と錫触媒を添加するとゴム状の硬化物が得られた。

【0135】(実施例5) アクリル酸ブチル、臭化第一銅、ジエチル2,5-ジプロモアジペート、アセトニトリル、ペンタメチルジエチレントリアミンを用いて、原子移動ラジカル重合により重合を行った。重合終点において、イソプレンを添加した。混合物を活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去した。¹H-NMRにより、重合体にアルケニル基が導入されていることを確認した。

【0136】(実施例6) 実施例1と同様の方法で合成された末端にアルケニル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体にメチルジクロロシランを白金触媒を用いて反応させると、ヒドロシリル化が進行し、重合体末端にシリル基が導入された。

【0137】(実施例7) 実施例2と同様の方法で合成された、末端に架橋性シリル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体に水と錫触媒を添加するとゴム状の硬化物が得られた。

【0138】(実施例8) myrceneによるアルケニル基導入

100mLのガラス反応容器に窒素雰囲気下、臭化第一銅(0.375g、2.62mmol)、アセトニトリル(5.00mL)を加え、70℃で30分間加熱攪拌した。これに2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル(1.57g、4.36mmol)をアクリル酸ブチル(50.0mL、0.349mol)に溶解させたものを添加し、70℃で20分間攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン(91.0μL、0.437mmol)を添加した。重合開始から170分後、myrcene(3-メチレン-7-メチル-1,6-オクタジエン)(14.8mL、87.2mmol)を添加し、また230分後にペンタメチルジエチレントリアミ

(22) 100-281718 (P2000-281718A)

ン(91.0 μ L、0.437mmol)を加えた。335分後に加熱を停止した。この時GC測定よりアクリル酸ブチルの消費率は90.7%であった。混合物を酢酸エチルで希釈して活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去することで淡黄色重合体を得た。得られた重合体のGPC測定(ポリスチレン換算)により、数平均分子量は10700、重量平均分子量12600、分子量分布は1.18であった。また¹H-NMR測定によりジエン部分が選択的に反応していることが明らかとなり、数平均分子量基準のアルケニル基導入率は1.16であった。

【0139】

【発明の効果】本発明の分子鎖末端に官能基を持つビニル系重合体は、末端官能基が主鎖に炭素-炭素結合により結合しているため安定であり、かつ、末端に導入された官能基は一つだけとよく構造が制御されているため、硬化性組成物などへの利用に有用である。また、本発明の製造方法によれば、入手容易な原料から、容易かつ経済的に、上述したような分子鎖末端に官能基を持つビニル系重合体を製造することができる。更に上記ビニル系重合体は、そのもの、あるいは適当な硬化剤と組み合わせることで耐熱性・耐候性に優れたゴム状硬化物を与えることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C08L 101/02

識別記号

FI
C08L 101/02

(参考)

(72)発明者 藤田 直
兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社機能性材料R&Dセンタ
ー神戸研究所